


# OPTICAL CURRENT DOUBLING ELEMENT

**Publication number:** JP9074238 (A)

**Also published as:**

**Publication date:** 1997-03-18

 JP3627311 (B2)

**Inventor(s):** TANI JUNICHI; KAKIMOTO MASAYA; NISHIMURA AKIRA +

**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES +

**Classification:**

- **international:** H01L31/08; H01L51/10; H01L51/42; H01L31/08; H01L51/05; H01L51/42; (IPC1-7): H01L31/08; H01L51/10

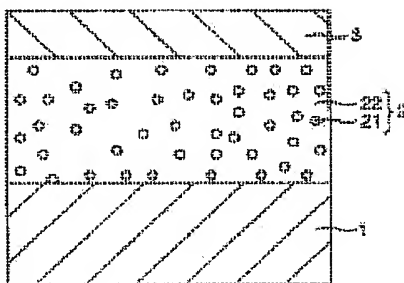
- **European:**

**Application number:** JP19950230002 19950907

**Priority number(s):** JP19950230002 19950907

## Abstract of JP 9074238 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture the optical current doubling element at low cost by a method wherein a conductive high molecular film having the hole carrying capacity with clustered carbon with closed shell structure added thereto as a photoconductive film held between a conductive substrate and an electrode is used. **SOLUTION:** The optical current doubling element is made of a photoconductive film 2 and an electrode 3 comprising a conductive substrate 1 and conductive macromolecules 22 containing clustered carbons 21. That is, this photocurrent doubling elements hold the photo conductive film 2 between the conductive substrate 1 and the electrode 3. As for the photoconductive film 2, the film made of the conductive macromolecules 22 having the hole carrying capacity with clustered carbons 21 with closed shell structure added thereto is used as for the photo conductive film 2.; That is a photoconductive element holding the photoconductive thin film 2 made of polyvinyl carbazole as the conductive macromolecules 22 having hole carrying capacity doped with the closed shell structure between a gold electrode and indium.tin oxide transparent electrode. In such a constitution, the clustered carbon having the closed shell structure onntains C60 , C70 , C84 etc.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-74238

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 51/10 31/08			H 0 1 L 31/08	T

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

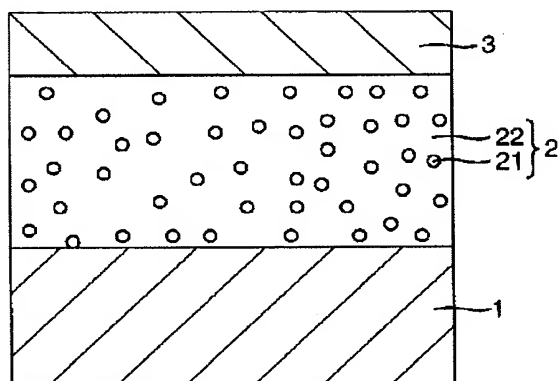
(21) 出願番号	特願平7-230002	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月7日	(72) 発明者	谷 淳一 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	柿本 正也 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	西村 昭 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 蓑 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光電流増倍素子

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒に可溶な高分子材料を光伝導性膜として用いる安価で高感度の受光素子、すなわち光電流増倍素子を提供する。

【解決手段】 導電性基板と電極との間に、光伝導性膜として、閉殻構造を有するクラスター状炭素を混入させた正孔輸送能を持つ導電性高分子からなる薄膜を挟持した光電流増倍素子



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板と電極との間に光伝導性膜を挟持してなる光電流増倍素子であって、光伝導性膜として、閉殻構造を有するクラスター状炭素を添加した正孔輸送能を持つ導電性高分子からなる膜を用いたことを特徴とする光電流増倍素子

【請求項2】 正孔輸送能を持つ導電性高分子が、ポリビニルカルバゾールである請求項1記載の光電流増倍素子。

【請求項3】 クラスター状炭素の添加量が、導電性高分子100重量部当たり、0.001~100重量部である請求項1記載の光電流増倍素子。

【請求項4】 光伝導性膜の厚さが、0.01~100  $\mu\text{m}$ である請求項1記載の光電流増倍素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電流増倍素子に関し、さらに詳しくは有機光伝導体を用いた光電流増倍素子に関する。光電流増倍素子とは、光を照射することによって電気的応答を示す光伝導素子のうち、光電流量子効率が1を越える素子を意味する。

## 【0002】

【従来の技術】オプトエレクトロニクスの分野において、受光素子は重要なデバイスの1つであり、高感度の受光素子の開発が望まれている。高感度の受光素子は、一般に、光キャリア生成量子効率が1を越える現象、すなわち光電流増倍現象を利用している。無機材料を用いた素子の分野では、高電界下におけるなだれ現象を利用した結晶Si半導体を用いたアバランシェフォトダイオード、イウォ（S. -C. Jwo）らがアイ・イー・イー・イー・トランス・エレクトロン・デヴァイシズ（IEEE Trans Electron Devices）, 35, 1279（1988）に報告したa-Si:Hのpin接合ダイオードのi層を多層構造とした素子、ヨシミ（M. Yoshimi）らがマテリアル・リサーチ・ソサエティ、シンポジウム・プロシーディングス（Mat. Res. Soc., Symp. Proc.）, 192, 453（1990）に報告したi層中にa-SiN層をはさんだ素子等において、この光電流増倍現象を見出している。

【0003】しかしながら、有機光伝導性材料においては、最近まで光電流増倍の報告例は全くなかった。1993年に平本らは、ペリレン系の有機顔料薄膜において、有機材料としては世界で初めて、1万倍に達する高い量子効率で光電流増倍現象が起こることを見出し、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）, 64, 187（1994）に報告した。この光電流増倍現象は、ペリレン系有機顔料薄膜中のトラップサイトにホールが蓄積されることによって、電極と顔料薄膜との界面に高電界がかかり、電子がトンネリング注入される現象であると説明されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機顔料を用いる場合、一般的には真空蒸着法により薄膜を設ける必要があるため、製造コストが高くなるという問題がある。一方、有機溶媒に可溶性高分子材料は、キャスト法などにより容易に成膜が可能であるため大面積化が可能であるのみならず、加工性に優れると言ったメリットがあるため、高分子材料を用いた安価で高感度の受光素子の開発が強く望まれている。

【0005】ワン（Y. Wang）はポリビニルカルバゾールにフラーレン（ $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ ）をドーピングした材料に、暗時にコロナ帯電した後光照射を行い、表面電位減衰の変化量を求めた。その結果、この材料が良い光伝導体であることを見出した。また、この実験結果をオンサガー（Onsager）の理論式により解析した結果、光キャリア生成効率が0.9となることを見出し、ネイチャ（Nature）, 356, 585（1992）に報告した。そして、その材料を電子写真感光体として用いる発明がWO93/08509（PCT/US92/08693）に開示されている。しかし、それらはポリビニルカルバゾール/フラーレン系を電子写真感光体に応用することを目的としており、光センサーに応用することは目的としていない。

【0006】本発明は、有機溶媒に可溶性高分子材料を光伝導性膜として用いる安価で高感度の受光素子、すなわち光電流増倍素子を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、導電性基板と電極との間に光伝導性膜を挟持してなる光電流増倍素子であって、光伝導性膜として、閉殻構造を有するクラスター状炭素を添加した正孔輸送能を持つ導電性高分子からなる膜を用いたことを特徴とする光電流増倍素子が提供される。

【0008】本発明者らは、正孔輸送能を持つ導電性高分子の1種であるポリビニルカルバゾールに閉殻構造を有するクラスター状炭素をドーピングした光伝導薄膜を金電極とインジウム・スズ酸化物（ITO）透明電極で挟持した光伝導素子を作製し、その素子の特性を評価した結果、有機材料を用いた素子としては極めて珍しく、高分子材料を用いた素子としては初めて光電流量子効率が100倍を越える高い光電流増倍現象を観測した。これは、光照射時に光伝導体薄膜中の閉殻構造を有するクラスター状炭素に電子がトラップされることにより、電極と光伝導体薄膜との界面に高電界がかかり、電極から光伝導体膜にホールが大量に注入される現象であることが分かっている。

【0009】正孔輸送能を持つ導電性高分子としては、成形加工性良好な導電性高分子が望ましく、通常1,000~10,000,000、好ましくは1,000~1,000,000の重量平均分子量を有するものが望まし

い。導電性高分子の例として、ポリビニルカルバゾール、ポリアルキルチオフェン、ポリメチルフェニルシランなどが挙げられる。

【0010】導電性高分子として、正孔輸送能を有する導電性高分子を用いる場合、閉殻構造を有するクラスター状炭素を導電性高分子に混入することにより、優れた光伝導特性が現れる。この優れた光伝導性薄膜と電極とを組み合わせた光伝導素子においては、一定電界下において光照射時に光キャリアが生成した場合、閉殻構造を有するクラスター状炭素に電子がトラップされることによって、光伝導薄膜と電極と界面に高電界がかかり、ホールが電極から注入されることによって光電流量子効率が1を越えることが可能となる。したがって、光電流増倍現象を発現させるためには、光伝導薄膜と電極との界面付近にクラスター状炭素が存在する必要がある。

【0011】本発明の光電流増倍素子に用いる電極としては、従来の光伝導素子に使用されている電極、例えば金属、金属酸化物、無機半導体、有機半導体などの電極が用いられる。光入射面側の電極の光透過率は、80%以上であることが特に好ましい。そのような高い光透過率を有する電極としては、インジウム錫酸化物(ITO)が例示できる。

【0012】閉殻構造を有するクラスター状炭素は、通称フラーレンと呼ばれ、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{84}$ などを含み、一般に $C_x$ で表される。フラーレンは大きなイオン化ポテンシャルを持ち、かつ安定であるだけでなく有機溶媒にも可溶であり、性能、取り扱いに優れた電子吸引性物質であり、電子吸引能力に優れている。

【0013】導電性高分子にクラスター状炭素を配合する方法は、特に限定されないが、例えば導電性高分子とクラスター状炭素を有機溶媒中に溶解し、その後、有機溶媒を除去する方法；導電性高分子を溶解させた有機溶媒とクラスター状炭素を溶解させた有機溶媒とを混合し、その後、有機溶媒を除去する方法；導電性高分子とクラスター状炭素を共蒸着させる方法などがある。

【0014】上記の方法で使用される有機溶媒の例として、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエンなど)、テトラヒドロフラン、ハロゲン化炭化水素(例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタンなど)が好ましく用いられる。

【0015】本発明において、クラスター炭素の量は、導電性物質100重量部当たり、通常0.001~100重量部、好ましくは0.01~50重量部である。

【0016】本発明の光電流増倍素子を構成する光伝導性膜の厚みは、通常0.01~100 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\mu$ m~30 $\mu$ mであり、電極の厚みは、通常0.01 $\mu$ m~100 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\mu$ m~10 $\mu$ mである。

【0017】また、この光伝導性膜に、例えば特定の波長に吸収のある導電性高分子材料を用いたり、特定の領

域(赤外域、可視域、紫外域)に吸収のある有機材料と導電性高分子とを組み合わせる用いることにより、赤外域の波長の光を検出するIRセンサー、紫外域の波長の光を検出するUVセンサー、赤、青または緑といった特定の可視域の光を検出するカラーセンサーを製造することが可能である。また、導電性高分子の場合、膜面方向の導電性が低いため高感度のイメージセンサーを製造することも可能である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

ポリ(9-ビニルカルバゾール)(和光純薬工業株式会社製)98.5mgと $C_{60}$ 1.5mgをトルエン10gに溶かした溶液を、ITOを蒸着した石英基板上にスピンコートによって塗布し、乾燥して厚み1.5 $\mu$ mのフィルムを形成した。その後、金を約20nmの厚みで蒸着した。これによって有効面積0.02cm<sup>2</sup>の膜面に垂直な方向が、図1に模式的に示した構造の素子を作製した。図1の素子は、導電性基板1、クラスター状炭素2を含む導電性高分子22からなる光伝導性膜2および電極からなる。

【0019】この素子を光導入型クライオスタット(CN-3:テクノロ工業株式会社製)に取り付け、0.1Paの減圧下で性能の測定を行った。すなわち、ITO電極を正バイアスあるいは負バイアスとして所定の直流電圧を印加しておき、300W-キセノンランプ光をモノクロメーターで単色化した光(300nm~800nm)をITO電極側から素子に照射し、この時の電流の変化を光電流として測定した。

【0020】この素子の光電流量子効率は、量子効率が既知のSiフォトダイオード(S1337-66BQ:浜松ホトニクス株式会社製)との光電流値との比較によって求めた。300nm~800nmの波長の幅広い波長域で、100V以上の印加電圧下で量子効率が1を越える多くの光キャリアが素子に流れた。波長340nmの光(光強度:0.33mWcm<sup>-2</sup>)を照射した場合の光電流量子効率と印加電圧の関係を図2に示す。

【0021】ITOを正バイアス、負バイアスとした場合のいずれも、印加電圧を増加させるにつれ光電流量子効率が増大し、130Vで効率が100倍を越える光電流が得られた。

#### 【0022】比較例1

$C_{60}$ の代わりに2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン(東京化成工業株式会社製)を用いた以外は、実施例1と全く同じ構造の素子を作製し、評価した。ITOを正バイアス、負バイアスとした場合のいずれも、印加電圧を増加させるにつれ光電流量子効率が増大したが、130Vの印加電圧下でも10%程度の量子効率しか得られず、光電流増倍現象は観測できなかった。

## 【0023】比較例2

ポリ(9-ビニルカルバゾール) (和光純薬工業株式会社製) 98.5mgとC<sub>60</sub> 1.5mgをトルエン10gに溶かした溶液(A溶液)とポリ(9-ビニルカルバゾール)

(和光純薬工業株式会社製) 100mgのみをトルエン10gに溶かした溶液(B溶液)を調製した。ITOを蒸着した石英基板上に、B溶液をスピンコートによって塗布し、乾燥して厚み3μmのフィルムを形成した後、そのフィルム上にA溶液を用いて同様の方法で厚み1.5μmのフィルムを形成し、またそのフィルム上にB溶液を用いて同様の方法で厚み3μmのフィルムを形成し、その上に金を約20nmの厚みで蒸着した。これによって有効面積0.02cm<sup>2</sup>の膜面に垂直な方向が図3に模式的に示した構造の素子を作製した。

【0024】この素子を光導入型クライオスタット(CN-3:テクノロ工業株式会社製)に取り付け、0.1Paの減圧下で性能の測定を行った。すなわち、ITO電極を正バイアスあるいは負バイアスとして所定の直流電圧を印加しておき、300W-キセノンランプ光をモノクロメーターで単色化した光(300nm~800nm)をITO電極側から試料に照射し、この時の電流の変化を光電流として測定した。

【0025】素子の光電流量子効率、量子効率が既知のSiフォトダイオード(S1337-66BQ:浜松

ホトニクス株式会社製)との光電流値との比較によって求めた。300nm~800nmの波長の幅広い波長域で、600Vまで印加電圧を上げてても、量子効率は1を越えなかった。したがって、素子の光電流量子効率が1を越えるためには、正孔輸送能性高分子中に分散しているクラスター状炭素が電極との界面付近に存在する必要があることが明らかである。

## 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、溶媒に可溶な安価な高分子材料を用いることにより容易に大面積の光伝導薄膜の形成が可能であり、安価に光電流増倍素子が製造できる。本発明の光電流増倍素子は、オプトエレクトロニクスの分野において重要な、高感度の受光素子やUVセンサー、IRセンサー、カラーセンサー、イメージセンサーとして利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光電流増倍素子の一例の模式的断面図。

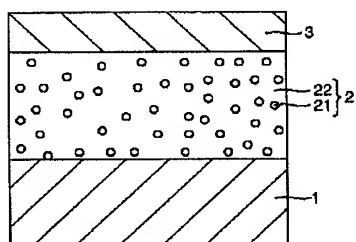
【図2】 実施例1の光電流増倍素子における印加電圧と量子効果の関係を示すグラフ。

【図3】 比較例2の光伝導素子の模式的断面図。

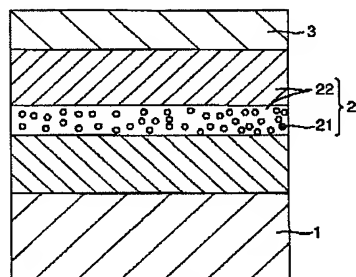
## 【符号の説明】

1…導電性基板、2…光伝導性膜、3…電極、21…クラスター状炭素、22…導電性高分子。

【図1】



【図3】



【図2】

